

DERWENT-ACC-NO: 1990-309606

DERWENT-WEEK: 199041

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating compsn. for shrunken pattern surface formation -
comprises polyester resin, methylol melamine oligomer,
sulphonic acid and sec. amine

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI PAINT CO LTD[KAPA]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0042826 (February 22, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02219881 A	September 3, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02219881A	N/A	1989JP-0042826	February 22, 1989

INT-CL (IPC): C08K005/42, C08K161/28 , C09D167/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02219881A

BASIC-ABSTRACT:

A coating compsn. comprises: (A) 65-95 pts.wt. (net resin) of at least one polyester resin having a OH value of 5-110; (B) 5-35 pts.wt. (net resin) of at least one methyl ether or methylol melamine oligomer; and (C) a reaction mixt. of one equiv. of at least one sulphonic acid (C-1) and 1.5-30 equivs. of a sec. amine (C-2) having a b.pt. of 30-250 deg.C corresp. to 0.1-3 pts.wt. of (C-1) to 100 pts.wt. of (A) + (B) or separately 0.1-3 pts.wt. of (C-1) and 1.5-30 times equivs. of (C-2).

(A) may be selected from conventional coating polyesters like oil modified, oil-free, and silicone modified polyesters and has pref. a number average mol. wt. of 600-30,000 (1,000-20,000). (B) has no NH gp., an average degree of condensation less than 2.5, and alkyl ether gps. more than 4 including at least 2.5 methyl ether gps. and contains pref. at least 40 wt.% of

hexamethoxymethylmelamine. Part of alkyl may be ethoxy, n-butoxy or isobutoxy. Examples of (C-1) are dodecylbenzenesulphonic acid and p-toluenesulphonic acid. Examples of (C-2) are diethylamine, di-n(iso)-butylamine, and diisopropylamine.

USE/ADVANTAGE - The coating compsn. is suitable for forming fine, flat and low gloss shrunken pattern surface by baking at 120-260 deg.C for 15 sec.s - 30 mins. in conventional or coil coating process. The cured coating film has good resistances to weathering and discolouring and does not cause cracking and deterioration in anticorrosion.

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-219881

⑬ Int.Cl.⁵
 C 09 D 167/02
 C 08 K 5/42
 C 09 D 167/02
 //C 09 D 167/02
 161:28)

識別記号 庁内整理番号
 PLB A 8933-4 J
 PKX B 8933-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)9月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 塗料組成物

⑯ 特願 平1-42826
 ⑰ 出願 平1(1989)2月22日

⑱ 発明者 田中 正一 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 出願人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明細書

1. 発明の名称

塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 水酸基価5~110のポリエステル樹脂65~95重量部と。
- (B) 低核体メチル化メラミン樹脂5~35重量部との和100重量部に対して
- (C) スルホン酸1当量と沸点30~250℃の第2級アミン1.5~30当量との反応混合物をスルホン酸量で0.1~3重量部又は、スルホン酸0.1~3重量部および該スルホン酸に対して1.5~30当量に相当する量の沸点30~250℃の第2級アミンを配合してなることを特徴とする塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は細かなちぢみを呈する仕上げが可能な塗料組成物に関するものである。

(従来技術およびその問題点)

近年、消費者の高級化志向や嗜好の多様化から塗料組成物及び塗装方法に種々の工夫が施され、種々の塗装が行なわれている。

特にプレコート塗装分野においては、光沢(60°グロス)が10以下といった低光沢の塗膜が市場で求められ、従来、低光沢の塗膜を得る方法としては、塗料中にシリカ微粉末を大量に配合する方法や、その他、マイカ、アルミナ、シリカ、タルクなどを配合して光沢を低下させる方法などが行なわれている。

しかしながら、これらの方法はいずれも、光沢低下に使用する体质顔料が、光の透過率が大きいため、光劣化を塗膜内部で受け易く、これらの方法で光沢を低下させた塗膜は屋外パクロ1~2年後には、塗膜の変褪色が大きくなり、またチョー

キングを起こしやすくなるという問題があった。また、これらの方で得られた塗膜は、体质顔料の顔料容積が大きく、CPVCを超えており、顔料が樹脂によって十分に被覆されず、顔料の露出部分が多くなっているため、これらの塗膜をガーゼで強くこすりつけるとガーゼに色が転写するという色落ち等を生じやすいという問題もあった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はかかる問題がなく、低光沢仕上りの要求を満足する塗料を得るべく鋭意研究を行なった。

その結果、ある特定のポリエステル樹脂とメラミン樹脂とを組み合わせた塗料にスルホン酸と過剰量の第2級アミンとを添加すること、又はスルホン酸と特定過剰量の第2級アミンとの反応混合物を添加することにより光沢を大巾に低下でき、60°グロスが10以下のちぢみ塗膜が得られ、かつ得られた塗膜が色落ち等の問題がないことを見い出し本発明に到達した。

すなわち、本発明によれば

また、ポリエステル樹脂の数平均分子量は、一般に600～30,000、さらには1,000～20,000の範囲内にあることが好ましい。これらのポリエステル樹脂は、1種単独または2種以上の混合使用が可能である。

ポリエステル樹脂の配合量は樹脂固形分として65～95重量部好ましくは、70～92重量部である。

本発明組成物において(B)成分として使用されるメチル化メラミン樹脂はメチル化によるメトキシ基を有する低核体メラミン樹脂であることが必要であり、NH基を有さず、平均縮合度2.5以下、トリアジン環1基あたり、アルキルエーテル基を4個以上、うちメチルエーテル基を2.5個以上含有するメラミン樹脂、特にヘキサメトキシメチルメラミン単核体を40重量%以上含有するメラミン樹脂が好ましい。

上記のメトキシ基以外にメトキシ基と混合して有することができるアルキルエーテル基としては、エトキシ基、ノーブトキシ基、イソブトキシ基が挙げられる。

A) 水酸基価5～110のポリエステル樹脂65～95重量部と

B) 低核体メチル化メラミン樹脂5～35重量部との和100重量部に対して

C) スルホン酸1当量と沸点30～250°Cの第2級アミン1.5～30当量との反応混合物をスルホン酸で0.1～3重量部又はスルホン酸0.1～3重量部および該スルホン酸に対して1.5～30当量に相当する量の沸点30～250°Cの第2級アミンを配合してなることを特徴とする塗料組成物が提供される。

本発明において(A)成分として用いられるポリエステル樹脂は一般に塗料用のポリエステル樹脂として使用される油変性ポリエステル樹脂、オイルフリー・ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂等が挙げられ、水酸基価5～110、好ましくは20～90のものが用いられる。

水酸基価が5以下では架橋点が少ないため十分な硬度が得難く、また耐溶剤性が劣る。110以上では架橋点が多すぎ加工性が劣る傾向がある。

上記メチル化メラミン樹脂の市販品としては、例えば、サイメル300、サイメル303、サイメル370、サイメル232、サイメル235、サイメル238、サイメル272、[いずれも三井サイアナミド社製]、ニカラックMW30、ニカラックMW22A[いずれも三和ケミカル社製]、スミマールM100[住友化学社製]、レジミン747、レジミン745、レジミン755[いずれもモンサント社製]などが挙げられる。

これらのメラミンは強酸触媒の存在下で短時間焼付けによってポリエステル樹脂と十分な硬化反応を起こすが、一方、強酸触媒が存在しない場合には、短時間焼付けでポリエステル樹脂と十分な硬化反応を起こさないものである。メラミン樹脂中にNH基を保有する場合やメチロール基の数が多い場合には、強酸触媒が存在しない場合にも短時間焼付けによって硬化反応を起こすため好ましくない。

上記の低核体メチル化メラミン樹脂は1種単独または2種以上の混合使用が可能である。メチル化メラミン樹脂の配合量は、樹脂分(固形分)と

して5～35重量部、好ましくは8～30重量部である。ポリエステル樹脂/メラミン樹脂の重量比が95/5を超えると硬化が十分に行なわれず耐溶剤性、耐食性等が劣り、一方、65/35より小さい場合は、塗膜の加工性が劣るため好ましくない。

本発明において、ちぢみを発現させるための(C)成分としては、①スルホン酸1当量と沸点30～250℃の第2級アミン1.5～30当量との反応混合物又は、②スルホン酸および該スルホン酸に対して1.5～30当量に相当する量の沸点30～250℃の第2級アミンが挙げられる。

①の反応混合物は、スルホン酸1当量に対して上記第2級アミン1.5～30当量を室温で混合することによって容易に得られるもので、スルホン酸の第2級アミン塩と過剰量のアミンとの混合物である。②は、(A)成分および(B)成分を含有する塗料中にスルホン酸および第2級アミンを別々に配合する場合に使用するものであって、塗料中に両者を配合、攪拌することによって、スルホン酸の第2級アミン塩が形成され、塗料中に①反

ロビルアミン、ジ-n-ブロビルアミン、ジアルキルアミン、ジアミルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、N-エチル-1,2-ジメチルプロビルアミン、N-メチルヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ビペリジン、2-ビペコリン、3-ビペコリン、4-ビペコリン、2,4-:2,6-,3,5-ールベチジン、3-ビペリジンメタノールなどが挙げられ、このうち、ジアルキルアミン、特にジイソブロビルアミン、ジ-n-ブロビルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミンなどが低臭であることおよび美しいちぢみを形成することから好ましい。

アミンとして3級アミン、例えばトリエチルアミンを用いた場合には強いアンモニア臭がするほか、ちぢみによる凹凸が大きく出る傾向にあるため、プレコートメタルのように一般に10～25ミクロン程度の薄膜で使用される場合には凹部の膜厚が極端に薄くなり、加工時における凹部でのウレ、凹部での耐食性の劣化が進行しやすくなると

応混合物を配合した場合と同様に塗料中にスルホン酸の第2級のアミン塩および第2級アミンが存在することになる。

本発明において、スルホン酸は第2級アミン塩とすることによって触媒作用は一時的に抑えられるが、スルホン酸は本来、ポリエステル樹脂と低核体メチル化メラミン樹脂との硬化触媒であり、塗装・焼付け時に塗膜表面より第2級アミンが揮散することによって塗膜表層部で硬化触媒として作用し、一方、塗膜内部では、アミンが多量に残存するため硬化触媒作用は得られない。このため、塗膜の表面硬化と内部硬化との差が大きくなり、ちぢみ模様を形成するものと考えられる。

本発明におけるスルホン酸としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などが挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して使用できる。

スルホン酸と塩を形成する沸点30～250℃の第2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソブ

いう問題が発生しやすくなる。

本発明においては、沸点30～250℃の第2級アミンを使用することによって、強い刺激臭がなく、かつ凹凸がトリエチルアミンを用いた場合に比較して小さく、滑らかなちぢみを発生するためプレコートメタルのような薄膜形成の場合においても加工時における凹部でのフレや凹部での耐食性の劣化は発生しにくくなる。

スルホン酸/第2級アミンの比率は当量比で1/1.5～1/30、好ましくは1/5～1/15であり、1/1.5より大きい場合は、焼付時にちぢみが十分に形成される前に、塗膜内部においてもスルホン酸の硬化触媒作用が発揮され硬化が進行するため、満足なちぢみ模様が得られず、一方、1/30より小さな場合には、塗膜内部の硬化が十分に行なわれなかったり、硬化に長時間を要するなどの問題が生じる。

(C)成分である、スルホン酸と第2級アミンとの組み合わせのものの配合量は、(A)成分と(B)成分との和100重量部に対してスルホン酸

量で0.1～3重量部、好ましくは0.2～2.5重量部である。スルホン酸量で0.1重量部未満では硬化性が不十分であり、一方、3重量部を超えて使用する必要はなく、これ以上多く用いても耐水性、耐湿性などの塗膜性能が低下するだけである。

本発明の塗料組成物においては、前記した(A)、(B)および(C)成分の他に、タルク、クレー、シリカ、マイカ、アルミナ等の体质顔料や充填剤、着色顔料、添加剤、溶剤等從来から塗料に使用されている公知の材料も使用することができる。

本発明の塗料組成物を塗装する被塗装物としては冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、合金メッキ鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板、銅板、銅メッキ鋼板、錫メッキ鋼板等の金属類、プラスチックス、木材、セメント等すべてに対して適用可能である。

塗装方法としては、カーテン塗装、ロール塗装、浸漬塗装およびスプレー塗装などが可能であり、通常、乾燥した後の塗膜厚が5～200ミクロ

本発明組成物をクリヤー又はカラークリヤー塗料として用いる場合に、鉄、亜鉛鉄板、アルミニウム板、ステンレス鋼板などの金属板に直接塗装してもよく、この場合、光沢のある金属板を使用することによって霜ふり模様状の外観を得ることができる。

本発明の塗料組成物をコイルコーティングなどによってプレコート塗装する場合、その塗装方法に制限はないがプレコート鋼板塗装の経済性からカーテン塗装法およびロール塗装法が推奨される。ロール塗装法を適用する場合には塗面の均一性を最良のものにするため3本ロールによるトップフィードもしくはボトムフィード方式が推奨されるが実用的には通常の2本ロールによるボトムフィード方式（いわゆるナチュラルリバース塗装、ナチュラル塗装）でも良い。

本発明組成物の硬化条件は、通常、素材到達最高温度120～260℃で15秒～30分程度である。

コイルコーティングなどによって塗装するプレコート塗装分野においては、通常、素材到達最高

温度160～260℃で15～90秒の範囲で行なわれる。

金属類に塗装する場合に被塗装材である金属表面が油等汚染物質で汚染されていなければそのまま塗装してもかまわないが、塗膜との間の付着性、耐食性を改善するために公知の金属表面処理を施すのが望ましい。

これら公知の表面処理方法としてはリン酸塩系表面処理、クロム酸塩系表面処理、さらにはクロム酸系塗装剤による塗布処理が挙げられる。また、塗膜品質の高度化を必要とする場合には、金属表面処理の後にプライマー塗装を施した上で本発明の塗料組成物を塗装するのが好ましい。適用し得るプライマーは着色カラー鋼板塗装分野、産業用機械塗装分野、金属部品塗装分野などで用いられる公知のプライマーが適用でき、被塗装材の種類、金属表面処理の種類によって適宜選択されるが、特にエポキシ系、ポリエステル系プライマーおよびそれらの変性プライマーが好適であり、加工性が特に要求される場合はポリエステル系プライマーが好適である。

温度160～260℃で15～90秒の範囲で行なわれる。

本発明塗料組成物を上記のように塗膜形成することによって細かなちぢみを呈する仕上げの塗膜が得られる。

（作用および効果）

塗膜にちぢみを形成する機構は明らかではないが、焼付けにより未硬化塗膜の表層部から第2級アミンが蒸発し、表層部で生成された遊離のスルホン酸が触媒作用を發揮し表層部の硬化は進むが、塗膜内部では第2級アミンが残っていてスルホン酸が触媒作用を發揮せず未硬化である、いわゆる上乾き現象を生ずるためと考えられる。

本発明組成物によって形成されるちぢみは、細かく滑らかなちぢみであって、低光沢を呈するとともに、体质顔料を多量に使用する必要がないため、耐候性や耐色落ち性の良好な塗膜が形成でき、また、プレコートメタルのような薄膜の塗膜形成に用いた場合にも、ちぢみの凹部でのワレ、凹部での耐食性の劣化は発生しにくい。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。

ポリエステル樹脂の製造

製造例 1

加熱装置、攪拌機、逆流装置、水分離器、精留塔、温度計等を備えた通常のポリエステル樹脂製造装置を用い反応槽に無水フタル酸740部、イソフタル酸498部、アジピン酸146部、ネオベンチルグリコール735部および1,6-ヘキサンジオール236部を仕込み加熱した。

原料が融解後、攪拌を開始し、反応温度を230℃まで昇温させ、230℃に2時間保持して生成する縮合水は精留塔を通じて系外へ留去した。

ついで反応槽にキシロールを90部添加し溶剤縮合法に切り替えて反応を続け、酸価が5に達した時点で反応を終了し冷却した。冷却後キシロールを1414部加えて固形分含量60%のポリエス

テル樹脂A溶液を得た。得られた樹脂は水酸基価79、数平均分子量約1300であった。

製造例 2

製造例1において、反応槽に最初に仕込む原料組成を無水フタル酸592部、イソフタル酸747部、アジピン酸146部、ネオベンチルグリコール735部および1,6-ヘキサンジオール295部およびトリメチロールプロパン68部の組成とする以外、同様に行ない、固形分60%のポリエステル樹脂B溶液を得た。得られた樹脂は水酸基価42、数平均分子量約2100であった。

製造例 3

製造例1において、反応槽に最初に仕込む原料組成を無水フタル酸895.4部、アジピン酸572.32部、ネオベンチルグリコール525部および1,6-ヘキサンジオール590部の組成とする以外、同様に反応を進め、酸価が2になったところで冷却し、キシロールを加え、固形分を60%のポリエステル樹脂C溶液を得た。得られた樹脂は水酸基価3.4、数平均分子量約3300であった。

実施例 1

固形分60%のポリエステル樹脂A溶液100部、キシロール10部、チタン白70部およびフタロシアニンブルー5部の混合物をシェーカーにて、ツブ10ミクロンになるまで分散した。ついで、このものにポリエステル樹脂A溶液50部、サイメル303を1.0部、およびドデシルベンゼンスルホン酸0.3部とジーニーブチルアミン1.2部とを室温で混合して得た反応混合物1.5部を加え均一に攪拌して塗料を得た。

実施例2～8および比較例1～6

第1表に示す配合とする以外、実施例1と同様に行ない、各塗料を得た。なお、比較例6におけるシリカ微粉末およびマイカ粉はシェーカーにて分散せず、後添加で塗料中に配合した。

実施例1～8および比較例1～6で得た各塗料を、リン酸亜鉛処理した板厚0.35mmの溶融亜鉛メッキ鋼板にエポキシ樹脂系のプライマー（関西ペイント社製、「KP8410プライマー」）を5ミクロン塗装、焼付けしたプライマー板上に乾燥膜

厚約18ミクロンとなるように塗装し、ついで素材到達温度200℃で40秒間焼付けを行なった。

得られた各塗装板について試験を行なった。試験結果を第1表に示す。

第 1 表

		実 验 例								比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
ポリエスチル樹脂溶液	種類量	A 142	A 142	A 142	A 142	A 150	A 126	B 142	B 142	A 142	A 142	B 125	C 142	A 142	
メ 樹	サイメル303 *1	15	15		15	10	25	15		15				15	15
ラ	レジミン755 *2			15					15			25		42	
ミ	スーパーべッカミンJ-820-60 *3										25				
ン 脂	ユーパン20SE *4											25			
触媒等	DNBA-DDBA *5	1.5					3.0	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	
	DIPA-DDBSA *6			1.2											
	DNBA-DNNDSA *7		1.5		2.4				1.2						0.3
	ジーノーブチルアミン				0.9										
	ジイソプロピルアミン			0.6	0.3			0.3	0.3						
	ドデシルベンゼンスルホン酸														
チ タ ネ 白		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
フタロシアニンブルー		5	8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ微粉末														10	
マイカ粉														10	
試験項目	塗面外観 *8	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	◎	×
	光沢 (60° グロス) *9	1.8	1.8	1.7	2.0	1.9	1.8	1.8	2.0	90	86	87	84	5	3.0
	耐色落ち性 *10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
	加工性 *10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	耐溶剤性 *11	40	42	45	40	41	42	41	43	45	40	41	46	5	5

第 1 表中における（註）は下記のとおりである。

* 1 サイメル303 : 三井サイアナミド社製、低核体メチル化メラミン樹脂、固形分約100%。

* 2 レジミン755 : モンサント社製、低核体メチル化メラミン(メチルエーテル、ブチルエーテルの混合エーテル化)樹脂、固形分約100%。

* 3 スーパーベッカミンJ-820-60 : 大日本インキ化学工業社製、多核体ブチル化メラミン樹脂、固形分約60%。

* 4 ユーパン20SE : 三井サイアナミド社製、多核体ブチル化メラミン樹脂、固形分約60%。

* 5 DNBA-DDBSA : ジノルマルブチルアミン/ドデシルベンゼンスルホン酸 = 10/1 (モル

比)

* 6 DIPA-DDBSA : ジイソブチルアミン/ドデシルベンゼンスルホン酸 = 10/1 (モル比)

* 7 DNBA-DNNDSA : ジノルマルブチルアミン/ジノニルナフタレンジスルホン酸 = 10/1 (モル比)

また第 1 表中における試験方法は下記に従って行なった。

* 8 塗面外観 : 目視によりちぢみ模様の評価を行なった。

○ ……全面にちぢみ模様を生じた。

◎ ……ちぢみ模様が不均一で、乱れた模様となった。

× ……ちぢみ模様を全く生じなかつた。

* 9 耐色落ち性 : ガーゼを4枚重ね人差し指に巻いて塗面を強く往復10回こすりつける。

ガーゼ面についた色と塗面の摩耗から目視判定する。

- ……ガーゼに塗膜の色がつかない。
- △……塗膜の色が少しガーゼにつく。
- ×……ガーゼに著しく塗膜の削りカスがつく。

* 1 0 加工性：試験板を塗装面を外側にして折り曲げ、折り曲げ部の内側に厚さ 0.35mm の鉄板を5枚はさんみ、万力で締め付け、 180° 曲げて、加工部のワレの評価を目視にて行なった。

- ……ワレが認められない。
- ◎……細かいワレがわずかに認められた。
- △……細かいワレが多く認められる。
- ×……大きなワレが多く認められる。

* 1 1 耐溶剤性：ガーゼにメチルエチルケトンの溶剤を浸み込ませ人差し指に巻いてプライマーの面が出るま

で往復させてこすった。プライマー面が出るまでに要した往復のこすり回数を示した。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社